

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-167352  
(P2003-167352A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 1	G 0 3 F 7/11	5 0 1 2 H 0 2 5
	7/038		6 0 1 5 F 0 4 6
	7/039		6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 7 4
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-369353(P2001-369353)

(22) 出願日 平成13年12月3日 (2001.12.3)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 山崎 晃義

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72) 発明者 本池 直人

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホトレジストパターンの形成方法およびホトレジスト積層体

(57) 【要約】

【課題】 特にパターン間距離が0.25 μm以下の極微細なパターン形成において、上層反射防止膜を用いて、良好なプロフィルのホトレジストパターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】 露光により酸を発生する酸発生剤を含むホトレジスト膜を基板上に形成し、該ホトレジスト膜上に、フッ素系酸性化合物を含む反射防止膜を積層した後、選択的に露光後、現像し、ホトレジストパターンを形成する方法において、露光によりホトレジスト膜中に酸発生剤から発生した酸の酸強度が、反射防止膜中のフッ素系酸性化合物の酸強度よりも高くなるよう、上記酸発生剤とフッ素系酸性化合物を選択して用いることを特徴とする、ホトレジストパターンの形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 露光により酸を発生する酸発生剤を含むホトレジスト膜を基板上に形成し、該ホトレジスト膜上に、フッ素系酸性化合物を含む反射防止膜を積層した後、選択的に露光後、現像し、ホトレジストパターンを形成する方法において、露光によりホトレジスト膜中に酸発生剤から発生した酸の酸強度が、反射防止膜中のフッ素系酸性化合物の酸強度よりも高くなるよう、上記酸発生剤とフッ素系酸性化合物を選択して用いることを特徴とする、ホトレジストパターンの形成方法。

【請求項2】 露光によりホトレジスト膜中の酸発生剤から発生する酸が炭素原子数1～5のアルキル基に結合する水素原子の全部がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキルスルホン酸であり、反射防止膜中に含まれるフッ素系酸性化合物がパーフルオロオクチルスルホン酸および／またはパーフルオロオクタン酸である、請求項1記載のホトレジストパターンの形成方法。

【請求項3】 露光によりホトレジスト膜中の酸発生剤から発生する酸がトリフルオロメタンスルホン酸および／またはノナフルオロブタンスルホン酸であり、反射防止膜中に含まれるフッ素系酸性化合物がパーフルオロオクチルスルホン酸および／またはパーフルオロオクタン酸である、請求項1または2記載のホトレジストパターンの形成方法。

【請求項4】 露光により酸を発生する酸発生剤を含むホトレジスト膜上にフッ素系酸性化合物を含む反射防止膜を積層してなるホトレジスト積層体であって、露光によりホトレジスト膜中に酸発生剤から発生した酸の酸強度が、反射防止膜中のフッ素系酸性化合物の酸強度よりも高いことを特徴とする、ホトレジスト積層体。

【請求項5】 露光によりホトレジスト膜中の酸発生剤から発生する酸が炭素原子数1～5のアルキル基に結合する水素原子の全部がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキルスルホン酸であり、反射防止膜中に含まれるフッ素系酸性化合物がパーフルオロオクチルスルホン酸および／またはパーフルオロオクタン酸である、請求項4記載のホトレジスト積層体。

【請求項6】 露光によりホトレジスト膜中の酸発生剤から発生する酸がトリフルオロメタンスルホン酸および／またはノナフルオロブタンスルホン酸であり、反射防止膜中に含まれるフッ素系酸性化合物がパーフルオロオクチルスルホン酸および／またはパーフルオロオクタン酸である、請求項4または5記載のホトレジスト積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、上層反射防止膜を用いたホトレジストパターンの形成方法およびこれに用いるホトレジスト積層体に関する。本発明は特に、パターン幅0.25μm以下の極微細のホトレジストパター

ンの形成に好適に適用される。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子の集積度向上に伴い、半導体素子製造工程において微細加工に対応した技術の開発が行われ、半導体素子製造のホトリソグラフィ工程でもより一層の微細加工が要求されている。特に現在ではパターン幅0.25μm以下の微細加工が要求されており、KrF、ArF、あるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザー等の短波長の照射光に対応したホトレジスト材料を用いて、極微細なホトレジストパターンを形成する方法が種々検討されている。

【0003】 中でも、KrFエキシマレーザー用ホトレジストを用いたプロセスの延命化が種々検討されており、KrFエキシマレーザー対応ホトレジストを用いてより微細な高精度のホトレジストパターンを形成することが重要な課題となっている。

【0004】 ところでホトリソグラフィによるホトレジストパターン形成においては、ホトレジスト膜内の光の多重干渉を防止して、ホトレジスト膜厚の変動に伴うホトレジストパターン寸法幅の変動を抑制するためにホトレジスト膜上に反射防止膜（上層反射防止膜）を形成して、露光、現像処理を行ってホトレジストパターンを形成する方法が知られている。

【0005】 上述のような状況下、極微細なパターン形成のために、反射防止膜、ホトレジスト膜の材料について、それぞれ種々提案がされている。例えば、反射防止膜形成用材料として、水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を基本成分とする組成物が提案されている（特開平5-188598号公報、特開平8-15859号公報、等）。また、ホトレジスト膜形成用材料として、ベース樹脂に対して露光光の照射により酸を発生する酸発生剤を配合した化学増幅型ホトレジストが主流となりつつある。このような化学増幅型ホトレジストの中でも、ベース樹脂としてポリヒドロキシシチレン単位およびtert-ブチル基等で保護された（メタ）アクリレート単位を少なくとも有する樹脂を用い、さらに酸発生剤としてオニウム塩系のもの、中でも、アニオンとしてノナフルオロブタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート等のスルホネートイオンを含む組成物が、KrFエキシマレーザー対応のホトレジスト材料として知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来、反射防止膜、ホトレジスト膜のそれぞれの観点から、パターン微細化に対応した材料の検討が行われているが、反射防止膜とホトレジスト膜との組み合わせについての検討は特にこれまでなされていない。最近のパターンの微細化、特にパターン間距離が0.25μm以下の極微細パターンの形成においては、これまでのホトレジスト膜、上層反射防止膜の個別の対応策では対応しきれず、これ

ら両者を組み合わせたことによる相乗効果についても検討する必要がある。ホトレジスト用材料に含まれる樹脂の改良による方策も検討されているが、このような手段を用いたところで焦点深度幅が狭くなる等の問題がある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、露光により酸を発生する酸発生剤を含むホトレジスト膜を基板上に形成し、該ホトレジスト膜上に、フッ素系酸性化合物を含む反射防止膜を積層した後、選択的に露光後、現像し、ホトレジストパターンを形成する方法において、露光によりホトレジスト膜中に酸発生剤から発生した酸の酸強度が、反射防止膜中のフッ素系酸性化合物の酸強度よりも高くなるよう、上記酸発生剤とフッ素系酸性化合物を選択して用いることを特徴とする、ホトレジストパターンの形成方法を提供する。

【0008】また本発明は、露光により酸を発生する酸発生剤を含むホトレジスト膜上にフッ素系酸性化合物を含む反射防止膜を積層してなるホトレジスト積層体であって、露光によりホトレジスト膜中に酸発生剤から発生した酸の酸強度が、反射防止膜中のフッ素系酸性化合物の酸強度よりも高いことを特徴とする、ホトレジスト積層体を提供する。

【0009】上記において、ホトレジスト膜に含まれる酸発生剤から発生する酸として、炭素原子数1～5のアルキル基に結合する水素原子の全部がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキルスルホン酸、特にトリフルオロメタンスルホン酸および／またはノナフルオロブタンスルホン酸が好ましい。また、反射防止膜に含まれるフッ素系酸性化合物として、パーフルオロオクチルスルホン酸および／またはパーフルオロオクタン酸が好ましい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0011】本発明に用いられるホトレジスト膜は、露光により酸を発生する酸発生剤を含む、化学増幅型のものが用いられる。中でも、(A)ポリヒドロキシステレン単位およびtert-ブチル基等で保護された(メタ)アクリレート単位を少なくとも有する樹脂成分100質量部に対して、(B)酸発生剤として、炭素原子数1～5のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩1～20質量部を配合した化学増幅型ポジ型ホトレジストが、パターン幅0.25μm以下の極微細パターン形成性の点から好適に用いられる。

【0012】上記(A)成分は、(a-1)ヒドロキシル基含有スチレン単位50～85モル%、(a-2)スチレン単位15～35モル%、および(a-3)酸により脱離可能な溶解抑制基をもつ(メタ)アクリル酸エステル単位2～20モル%からなる共重合体樹脂成分が好ましい。中でも(a-1)単位は、アルカリ水溶液に対

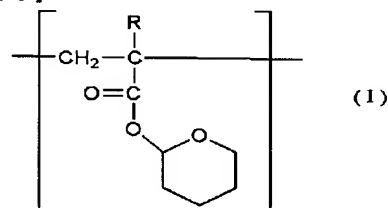
する溶解性の点から、少なくとも1個のヒドロキシル基を有するスチレン単位であることが必要である。(a-1)単位として、具体的にはヒドロキシステレン単位、α-メチルヒドロキシステレン単位などが例示される。

【0013】(a-3)単位は、アルカリ水溶液に対して溶解抑制作用を有する基(保護基)で保護されたカルボキシル基を有するものであるが、この保護基は、露光により、後述する(B)成分としての酸発生剤から生じた酸により分解してカルボキシル基を遊離する。これによりホトレジストがアルカリ水溶液に可溶となることから、アルカリ水溶液を用いた現像処理によってホトレジストパターンが形成される。

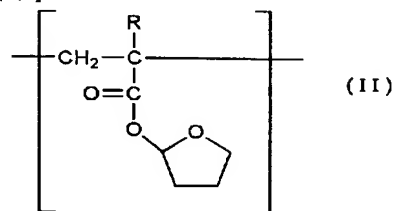
【0014】(a-3)単位において、酸により脱離可能な溶解抑制基(保護基)としては、従来公知の保護基を挙げることができる。中でも、tert-ブチル基、tert-ペンチル基などの第三級アルキル基や、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基などの鎖状若しくは環状アルコキシアルキル基などが好ましく用いられる。これらの保護基は1種または2種以上を用いることができる。

【0015】この鎖状若しくは環状アルコキシアルキル基を保護基として用いた(a-3)単位としては、具体的には下記一般式(I)～(IV)に示す各単位が例示される。なお、各式中、Rは水素原子またはメチル基を示す。

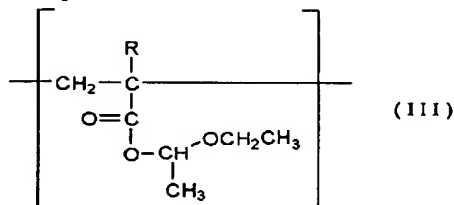
#### 【0016】



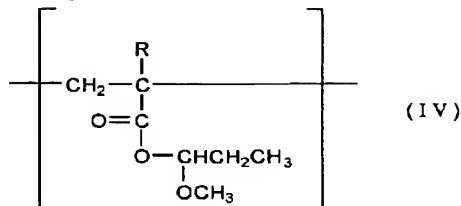
#### 【0017】



#### 【0018】



【0019】



【0020】(a-3)単位として、tert-ブチル(メタ)アクリレート単位、1-エトキシエチル(メタ)アクリレート単位、およびテトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート単位が、酸により分解しやすく、形状の優れたホトレジストパターンを形成できるので、特に好ましい。

【0021】(A)成分としての共重合体は、特定割合の(a-1)単位、(a-2)単位、(a-3)単位からなり、溶解抑制基をポリヒドロキシスチレンに一部導入した従来の樹脂に比べ、アルカリ溶解性の抑制力が大きいので、未露光部の膜減りがないという点で良好な断面形状のホトレジストパターンを得ることができる。

【0022】本発明に用いられるホトレジストにおいては、前記共重合体を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよいが、(a-1)単位62~68モル%、(a-2)単位15~25モル%、および(a-3)単位12~18モル%からなる共重合体と、(a-1)単位62~68モル%、(a-2)単位25~35モル%、および(a-3)単位2~8モル%からなる共重合体とを、質量比9:1~5:5、好ましくは8:2~6:4の割合で混合したものが、感度、解像性、ホトレジストパターンの断面形状により一層優れるので特に好適である。

【0023】この(A)成分として用いられる共重合体の質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC法)に基づきポリスチレン基準で3,000~30,000の範囲が好ましい。質量平均分子量が上記範囲未満では被膜性に劣り、一方、上記範囲を超えるとアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する。

【0024】(B)成分としての酸発生剤、すなわち放射線の照射により、酸を発生する化合物としては、炭素原子数1~5のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が用いられる。このオニウム塩のカチオンとしては、従来公知のものの中から任意に選ぶことができるが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等の低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨードニウムやスルホニウムなどが挙げられる。

【0025】一方、アニオンは、炭素原子数1~5のアルキル基の水素原子の一部~全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである。炭素鎖

(4)

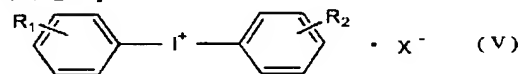
特開2003-167352

6

が長くなるほど、またフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)が小さくなるほど、スルホン酸としての酸強度が低下することから、炭素原子数1~4のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

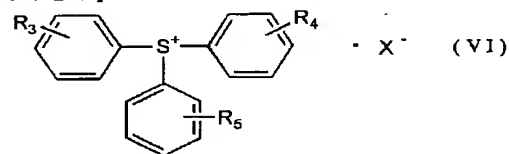
【0026】このようなオニウム塩としては、例えば下記一般式(V)

【0027】



【0028】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、メトキシ基またはエトキシ基を示し、X<sup>-</sup>は炭素原子数1~5のフルオロアルキルスルホン酸イオンを示す)で表されるヨードニウム塩や、下記一般式(VI)

【0029】



【0030】(式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、メトキシ基またはエトキシ基を示し、X<sup>-</sup>は上記で定義したとおり)で表されるスルホニウム塩などが挙げられる。

【0031】このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。中でも、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネートなどが好適である。

【0032】(B)成分は、1種または2種以上を用いることができる。(B)成分の配合量は、上記(A)成分100質量部に対し1~20質量部の範囲で選ばれる。(B)成分の配合量が1質量部未満では良好な像形成が難しく、一方、20質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0033】本発明に好適に用いられる該化学増幅型ポジ型ホトレジストには、上記(A)成分、(B)成分に加えて、放射線照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止し、マスクパターンに忠実なホトレジストパター

ンを得るなどの目的で、所望により(C)成分として、第二級アミンや第三級アミンなどを配合することができる。

【0034】第二級アミンとしては、例えばジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン等の脂肪族第二級アミンが挙げられる。

【0035】第三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N、N-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチルブチルアミン等の脂肪族第三級アミン；N、N-ジメチルモノエタノールアミン、N、N-ジエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の第三級アルカノールアミン；N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N、N-ジメチルトルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン等の芳香族第三級アミン、等が挙げられる。

【0036】(C)成分は1種または2種以上を用いることができる。中でも第三級アルカノールアミンが好ましく、特にトリエタノールアミンのような炭素原子数2~4の低級脂肪族第三級アルカノールアミンが好ましい。

【0037】(C)成分の配合量は、(A)成分100質量部あたり、0.001~10質量部、特に0.01~1.0質量部の範囲で含有させるのが好ましい。これにより、放射線の照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止することができ、マスクパターンに忠実なホトレジストパターンを効果的に得ることができる。

【0038】該ホトレジストにおいては、上記(C)成分による感度劣化を防止するとともに、解像性をさらに向上させるなどの目的で、所望により、(C)成分とともに、さらに(D)成分として有機カルボン酸を配合することができる。

【0039】有機カルボン酸としては、例えば飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸および芳香族カルボン酸などを挙げることができる。飽和脂肪族カルボン酸としては、酪酸、イソ酪酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の一価または多価カルボン酸などが挙げられる。脂環式カルボン酸としては、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,1-シクロヘキシルジ酢酸などが挙げられる。芳香族カルボン酸としては、o-, m-またはp-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの水酸基やニトロ基等の置換基を有する芳香族モノカルボン酸やポリカルボン酸などが挙げられる。(D)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0040】(D)成分の中では、芳香族カルボン酸が適当な酸性度を有するので好ましく、特にo-ヒドロキシ安息香酸が、ホトレジスト溶剤に対する溶解性がよく、かつ各種基板に対して良好なホトレジストパターンを形成し得るので好適である。

【0041】(D)成分の配合量は、(A)成分100質量部あたり、0.001~10質量部、好ましくは0.01~1.0質量部の範囲で含有させるのがよい。これにより、前記(C)成分による感度劣化を防止し得るとともに、解像度をさらに向上させることができる。

【0042】このポジ型ホトレジストは、その使用にあたっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールまたはジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体やジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類などを挙げることができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。

【0043】該ホトレジストには、さらに所望により混和性のある添加物、例えばホトレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0044】本発明に用いられる反射防止膜はフッ素系酸性化合物を含む。

【0045】酸性化合物としては、下記一般式(VII)



(式中、Rfは、炭素原子数5~10の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部~全部をフッ素原子で置き換えたフッ素化炭化水素基である)で表される化合物、および一般式(VIII)



(式中、Rfは上記で定義したとおり)で表される化合物が好ましいものとして挙げられる。

【0046】上記一般式(VII)で表される化合物としては、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロクタン酸等が挙げられ、また一般式(VIII)で表される化合物としては、パーフルオロクチルスルホン酸、パーフルオロデシルスルホン酸等が挙げられる。具体的には、例えば

パーフルオロオクタン酸は「EF-201」等として、パーフルオロクロチルスルホン酸は「EF-101」等として市販されており（いずれもトーケムプロダクツ（株）製）、これらを好適に用いることができる。これらの中でも、干渉防止効果、水に対する溶解性、pHの調整のしやすさ等の点から、パーフルオロクロチルスルホン酸、パーフルオロオクタン酸が特に好ましい。

【0047】上記フッ素系酸性化合物は、通常、塩基との塩の形で含まれる。塩基としては特に限定されるものではないが、第4級アンモニウム水酸化物、アルカノールアミンの中から選ばれる1種または2種以上が好ましく用いられる。第4級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド（＝コリン）等が挙げられる。アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0048】反射防止膜には、通常、さらに水溶性膜形成成分が含まれる。

【0049】水溶性膜形成成分としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系重合体；N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸等を単量体とするアクリル酸系重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系重合体、等を挙げることができる。中でも、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体やポリビニルピロリドン等が好ましく、ポリビニルピロリドンが特に好ましい。水溶性膜形成成分は1種または2種以上を用いることができる。

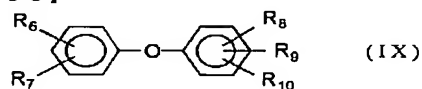
【0050】反射防止膜形成用組成物は、通常水溶液の形で用いられ、水溶性膜形成成分の含有量は0.5～10.0質量%であるのが好ましく、また、上記一般式(I)で表される化合物とアルカノールアミンとの塩、および一般式(II)で表される化合物とアルカノールア

ミンとの塩の中から選ばれる少なくとも1種の含有量は、1.0～15.0質量%であるのが好ましい。

【0051】反射防止膜には、任意添加成分として、陰イオン性界面活性剤、N-アルキル-2-ピロリドン等も好ましく用いられる。

【0052】陰イオン性界面活性剤としては下記一般式(IX)

【0053】



【0054】（式中、R6、R7は少なくとも1つが炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基で、残りが水素原子、炭素数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり；R8、R9およびR10は少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基で、残りが水素原子、スルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基である）で表されるジフェニルエーテル誘導体の中から選ばれるものが好ましく用いられる。この一般式(IX)におけるR8、R9およびR10は、その中の少なくとも1つがスルホン酸アンモニウム基またはスルホン酸置換アンモニウム基であるが、該スルホン酸置換アンモニウム基はモノ置換、ジ置換、トリ置換およびテトラ置換アンモニウム基のいずれであってもよく、置換基としては、例えば-CH3、-C2H5、-CH2OH、-C2H4OH等が挙げられる。また、多置換アンモニウム基の場合は、置換基は同じものでもよくまた異なるものであってもよい。

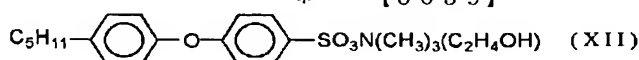
【0055】ここで上記一般式(IX)において、R6が炭素原子数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり；R7が水素原子または炭素原子数5～18のアルキル基またはアルコキシ基であり；R8が一般式-SO3NZ4（式中、Zはそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基または炭素原子数1～2のヒドロキシアルキル基である）で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基であり；R9およびR10がそれぞれ水素原子または一般式-SO3NZ4（ここで、Zは上記で定義したとおり）で表されるN-置換または非置換のスルホン酸アンモニウム基である場合が好適である。

【0056】上記一般式(IX)で表される陰イオン界面活性剤の具体例としては、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸テトラメチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリメチルエタノールアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸トリエチルアンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ジエタノールアンモニウム、アルキルジフェニル

11

エーテルジスルホン酸テトラメチルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお上記化合物におけるアルキル基は炭素数が5～18のものであり、また炭素数5～18のアルコキシ基と置き換えられてもよい。これら一般式 (IX) の化合物の具体例としては、下記の式 (X) ～ (XXII) で示されるものなどが例示的に挙げられる。

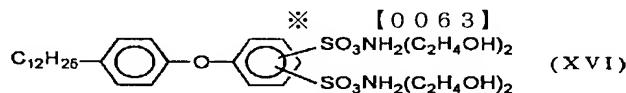
【0060】



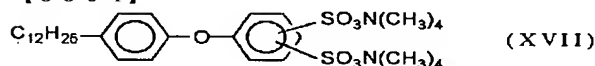
【0061】



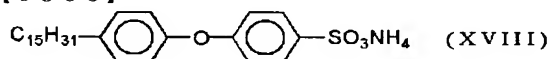
【0062】



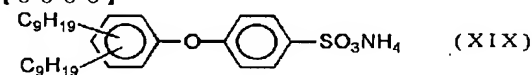
【0064】



【0065】



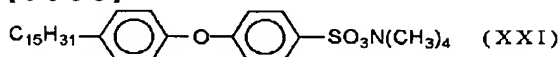
【0066】



【0067】



【0068】



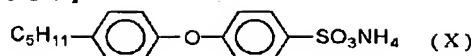
【0069】



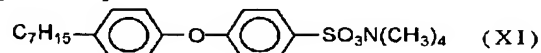
【0070】これらの一般式 (IX) で表される陰イオン性界面活性剤の中で、R<sub>6</sub>がC<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>のアルキル基であり、R<sub>7</sub>が水素原子であり、R<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>がそれぞれSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>であり、R<sub>10</sub>が水素原子であるアンモニウムアルキルジフェニルエーテルジスルフォネートが好ましく、中でも上記式 (XV) で表されるものが特に好ましい。これら陰イオン界面活性剤は1種または2種以上を用いることができる。このように陰イオン界面活性剤を添加することにより、より効果的に干渉防止膜の塗膜均一性を図って塗布むらをなくすことができ、マスクパターンなどのレジストパターンを得ることができる。

12

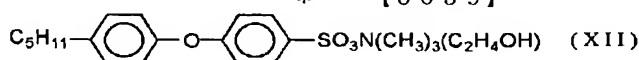
\*【0057】



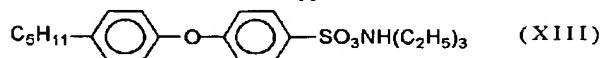
【0058】



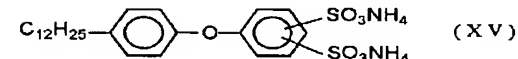
\*【0059】



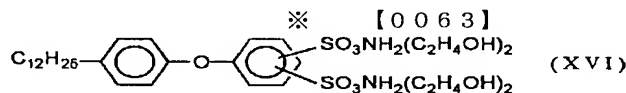
10



※



【0063】

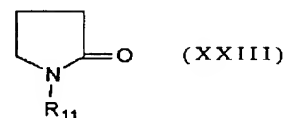


20

【0071】上記一般式 (XV) で表される陰イオン界面活性剤の添加量は、水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を溶解した反射防止膜用溶液に対して500～1000ppmが好ましく、特に1000～5000ppmである。

【0072】N-アルキル-2-ピロリドンとしては下記一般式 (XXIII)

【0073】



30

【0074】(式中、R<sub>11</sub>は炭素原子数6～20のアルキル基を表す) で表されるものが好ましく用いられる。

【0075】上記一般式 (XXIII) で表される化合物の具体例としては、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの中でN-オクチル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドンがそれぞれ「SURFADONE LP100」、「SURFADONE LP300」としてアイエスピー・ジャパン(株)より市販されており、容易に入手することができ好ましい。この化合物を添加することにより一段と塗布性に優れ、基板端部まで均一な塗膜が少ない塗布量で得られるため好

ましい。

【0076】この化合物の添加量は水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を溶解した塗布液に対して100～10000ppmが好ましく、特に150～5000ppmである。

【0077】本発明に用いられる上記反射防止膜形成用塗布液は、上述のように通常、水溶液の形で使用されるが、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有させるとフッ素系界面活性剤の溶解性が向上し、塗膜の均一性が改善されるので、必要に応じアルコール系有機溶剤を添加してもよい。このアルコール系有機溶剤の添加量は、塗布液全量に対し20質量%までの範囲で選ぶのがよい。

【0078】本発明のパターン形成方法は、特に上層反射防止膜中にある上記パーフルオロクロチルスルホン酸、パーフルオロオクタン酸等のフッ素系酸性物質と塩を形成する塩基性物質の存在を利用し、ホトレジスト膜中に露光により発生するトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸等の酸（酸性物質）の過剰供給による、ホトレジストパターン上部の頭つきの悪さを改善することに格段の効果を奏する。これは、上層反射防止膜とホトレジスト膜の界面付近で、ホトレジスト膜中に露光により発生する酸が、上層反射防止膜中のフッ素系酸性物質との間で塩交換をするものと考えられる。すなわち、ホトレジスト中に露光により発生する酸を、上層反射防止膜中のフッ素系酸性物質よりも、その酸強度を強くするよう設計することが重要となる。

【0079】このような点から、好適な組み合わせとしては、上層反射防止膜に用いるフッ素系酸性物質としてパーフルオロクロチルスルホン酸および／またはパーフルオロオクタン酸を選択し、かつホトレジスト中に露光により発生する酸（酸性物質）を決定するための、ホトレジスト組成物に配合する酸発生剤として、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートおよび／またはジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネートを選択した組み合わせとすることが特に好ましい。

【0080】上述の構成のホトレジスト膜、反射防止膜を用いた本発明方法は以下のとおりである。

【0081】まず、シリコンウェーハ等の基板上にホトレジスト層を形成した後、反射防止膜形成用塗布液をスピンナー法によりホトレジスト層に塗布する。次いで加熱処理し、ホトレジスト層上に反射防止膜を形成させ、二層構造のホトレジスト積層体を作成する。なお加熱処理は必ずしも必要でなく、塗布のみで均一性に優れた良好な塗膜が得られる場合は加熱しなくてよい。

【0082】次に、遠紫外線（エキシマレーザを含む）等の活性光線を、露光装置を用いて反射防止膜を介してホトレジスト層に選択的に照射する。

【0083】なお、反射防止膜は活性光線の干渉作用を効果的に低減させるための最適膜厚を有し、この最適膜

厚は $\lambda/4n$ （ここで、 $\lambda$ は使用する活性光線の波長、 $n$ は反射防止膜の屈折率を示す）の奇数倍である。例えば屈折率1.35の反射防止膜であれば、遠紫外線（エキシマレーザ）に対しては46nmの奇数倍が活性光線に対する最適膜厚であり、この最適膜厚の±5nmの範囲であるのが好ましい。

【0084】また、この反射防止膜を化学増幅型のネガ型またはポジ型ホトレジスト層上に形成した場合、反射防止効果に加えて、ホトレジストパターン形状の改善効果も有するため好ましい。通常、化学増幅型ホトレジスト組成物は半導体製造ラインの大気中に存在するN-メチル-2-ピロリドン、アンモニア、ピリジン、トリエチルアミン等の有機アルカリ蒸気的作用を受け、ホトレジスト層表面で酸不足となるため、ネガ型ホトレジスト組成物の場合、ホトレジストパターンのトップが丸みを帯びる傾向があり、またポジ型ホトレジスト組成物の場合、ホトレジストパターンが底状につながってしまうことがある。ホトレジストパターンの形状改善効果とは、このような現象をなくし、矩形状で、マスクパターンに忠実なパターン形状が得られるものである。このように反射防止膜は化学増幅型のホトレジスト層の保護膜材料としても好適に使用することができるものである。

【0085】露光し、その後の加熱処理をした後、現像処理前に、反射防止膜を除去する。この除去処理は、例えばスピンナーによりシリコンウェーハを回転させながら、反射防止膜を溶解除去する溶剤を塗布して反射防止膜のみを完全に除去すること等によって行うことができる。反射防止膜を除去する溶剤としては、フッ素系有機溶剤や界面活性剤を配合した水溶液を用いることができる。本発明では、フッ素系有機溶剤により除去した後、これを回収し蒸留精製し、濃度調整をすることにより再利用することが可能であることから、製造コストの低減化を図ることができるという利点がある。

【0086】反射防止膜を除去した後、常法により現像処理をする。これらの工程により、シリコンウェーハ上に良好なパターン形状を有するホトレジストパターンが形成される。

【0087】特に本発明プロセスにおいては、基板上に形成されたホトレジストパターン寸法が0.25 $\mu$ m以下であり、かつDuty比が1:1以下のパターンを形成する際に、そのパターンの上部どうしがくっつく状況が発生するのを効果的に抑止し得る。なお、ここでいう「Duty比」とは、エッチング時にマスクとなるホトレジストパターン幅と、ホール、ライン等の径、線幅との比をいう。「Duty比が1:1以下のパターン」とは、ホトレジストパターン幅に対し、ホール、ライン等の径、線幅が、1以上の値を示すパターンをいう。

【0088】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるもの



ではない。

【0089】（実施例1）ポリヒドロキシシチレン系樹脂とジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを含有してなるポジ型ホトレジストを、シリコンウェーハ上にスピナーで塗布し、ホットプレート上で140℃にて90秒間加熱し、膜厚560nmのホトレジスト膜を形成した。

【0090】次いで、パーフルオロオクチルスルホン酸（「EF-101」）とポリビニルピロリドンとを含有してなる上層反射防止膜である「TSP-10A」（東京応化工業（株）製）を、前記ホトレジスト膜上に塗布し、60℃にて60秒間加熱し、膜厚44nmの反射防止膜を形成した。

【0091】その後、マスクパターンを介して縮小投影露光装置S203B（ニコン（株）製）を用いて露光処理を施し、ホットプレート上で140℃にて90秒間のベークを行い、次いで2.38質量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液にて23℃で60秒間パドル現像し、その後純水で洗浄を行った。

【0092】こうして得られたホール径0.15μm、Duty比1:1のホールパターンについて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてパターンを観察したところ、断面形状が矩形の良好なプロフィルのホールパターンが得られたことが確認された。

【0093】（実施例2）実施例1において、反射防止膜形成用材料として、パーフルオロオクチルスルホン酸の代わりにパーフルオロオクタン酸（「EF-201」）を含有した「TSP-8A」（東京応化工業（株）製）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、ホール径0.15μm、Duty比1:1のホールパターンを形成した。これについて、実施例1の場合と同様

にしてパターンを観察したところ、断面形状が矩形の良好なプロフィルのホールパターンが得られたことが確認された。

【0094】（実施例3）実施例1において、ポジ型ホトレジストとして、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートの代わりにジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネートを含有してなるポジ型ホトレジストを用いた以外は、実施例1と同様の方法で、ホール径0.15μm、Duty比1:1のホールパターンを形成した。これについて、実施例1の場合と同様にしてパターンを観察したところ、断面形状が矩形の良好なプロフィルのホールパターンが得られたことが確認された。

【0095】（比較例1）実施例1で用いたポジ型ホトレジストを、アセタール系樹脂、およびジアゾメタンスルホン酸系の酸発生剤を含有してなるポジ型ホトレジストに代えた以外は、実施例1と同様の方法で、ホール径0.15μm、Duty比1:1のホールパターンを形成した。さらに前記上層反射防止膜を用いないで、同様の操作で同様のホールパターンを形成した。

【0096】両者のパターンを観察したところ、いずれもパターン上部が丸くなっていたことから、実用に適さないことがわかった。

【0097】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、反射防止膜とホトレジスト膜との組み合わせの最適化を図ることにより、最近のパターンの微細化、特にパターン間距離が0.25μm以下の極微細パターンの形成において、特別の装置を新たに購入・使用することなく、プロフィルの良好なホトレジストパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川名 大助

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 和史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC04 AC08 AD01  
AD03 BE00 BE10 BG00 DA34  
DA40 FA17  
5F046 PA07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**